

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-181213

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月6日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
C 0 8 L 51/04		C 0 8 L 51/04
C 0 8 K 3/02		C 0 8 K 3/02
3/32		3/32
5/3477		5/3477
5/521		5/521
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 12 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願平9-349261

(22) 出願日 平成9年(1997)12月18日

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 福本 忠男

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
レ株式会社名古屋事業場内

(72) 発明者 田村 真一

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
レ株式会社名古屋事業場内

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】熱可塑性樹脂の機械的特性を損なうことなく、優れた難燃性と永久帯電防止性を兼備する熱可塑性樹脂を得る。

【解決手段】(A) ゴム強化スチレン系樹脂60～99重量%と(B) 体積固有抵抗値が $10^{13} \Omega \text{cm}$ 以下を示す重合体1～40重量%からなる(イ)樹脂組成物100重量部に対して、(C) 燐系難燃剤1～30重量部を配合してなる難燃性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) ゴム強化スチレン系樹脂 6 0 ~ 9 9 重量%と (B) 体積固有抵抗値が $1 0^{13} \Omega \text{cm}$ 以下を示す重合体 1 ~ 4 0 重量%からなる (イ) 樹脂組成物 1 0 0 重量部に対して、 (C) 燐系難燃剤 1 ~ 3 0 重量部を配合してなることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【請求項 2】 (B) 重合体がポリ (アルキレンオキシド) グリコール残基、四級アンモニウム塩残基、またはアルカリ金属アイオノマー残基を含有する重合体であることを特徴とする請求項 1 記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 3】 (B) 重合体がポリエーテルアミド、ポリエーテルエステル、またはポリエーテルエステルアミドであることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 4】 (B) 重合体が四級アンモニウム塩基含有オレフィン共重合体であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 5】 (イ) 樹脂組成物 1 0 0 重量部に対して、 (D) 下記一般式 (1) で表される化合物とシアヌール酸またはイソシアヌール酸からなる塩 0. 1 ~ 2 0 重量部をさらに配合してなる請求項 1 ~ 4 いずれかに記載の難燃性樹脂組成物。

【化 1】



(1)

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は同一または相異なる水素、アリール基、アルキル基、アラルキル基、シクロアルキル基、または $-\text{CONH}_2$ である。また、 R は上式中の $-\text{NR}^1$ R^2 または $-\text{NR}^3$ R^4 と同一の基、またはこれらと独立に水素、アリール基、アルキル基、アラルキル基、シクロアルキル基、 $-\text{NH}_2$ 、または $-\text{CONH}_2$ から選ばれた基である。)

【請求項 6】 (イ) 樹脂組成物 1 0 0 重量部に対して、 (E) フッ素系樹脂 0. 0 1 ~ 2 重量部をさらに配合してなる請求項 1 ~ 5 いずれかに記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 7】 (イ) 樹脂組成物 1 0 0 重量部に対して、 (F) フェノール系樹脂 0. 1 ~ 1 0 重量部をさらに配合してなる請求項 1 ~ 6 いずれかに記載の難燃性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】 本発明は、永久帯電防止性を有し、かつ難燃性、耐衝撃性、剛性、成形加工性に優れた熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】 プラスチック材料は耐衝撃性に代表され

る機械的特性、成形加工性、成形品の外観などの特性に優れており、家電、OA機器、自動車などの車両、雑貨など広範な分野で使用されている。これらの用途の材料は、材料の持つ特性に加えて、帯電防止性および火炎に対する安全性、すなわち難燃性を付与されれば、さらに用途を拡大することが可能である。すなわち、静電気による障害を防止したい複写機、プリンター、パソコン、ファックス機、テレビゲーム機、およびそのゲームソフト、テレビなどの電子・電気機器のハウジング、およびそれらの部品、各種防塵用部品などへの用途展開が可能となる。また、これらの分野においては、地球環境問題から塩素および臭素を含有しないプラスチック材料の難燃化が年々強く要求されるようになっていく。

【0 0 0 3】 プラスチック材料の制電性を向上させる方法としては、共役ジエンまたは／およびアクリル酸エステルとアルキレンオキシド基を有するビニル系単量体を共重合して得られる親水性ゴム状重合体にビニル系単量体又はビニリデン単量体をグラフト重合して得る方法 (特開昭 5 5 - 3 6 2 3 7 号公報) などがあり、実用制電性を達成している。

【0 0 0 4】 ポリアミドエラストマーを混合して制電性樹脂を得る方法としては特開昭 6 2 - 1 1 6 6 5 2 号公報があり、ABS樹脂とポリアミドエラストマーの混合により、半永久的な制電性を有する樹脂が得られることを開示している。

【0 0 0 5】 一方、これまで、塩素および臭素系難燃剤を使わずに熱可塑性樹脂を難燃化する方法としてはゴム強化スチレン系樹脂に芳香族リン酸エステルを配合する方法 (特開平 8 - 3 3 7 7 0 3 号公報)、ゴム強化スチレン系樹脂にポリアミド樹脂とポリリン酸アンモニウムを配合する方法 (特開平 5 - 2 4 7 3 4 2 号公報) などが提案されている。

【0 0 0 6】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記の特開昭 5 5 - 3 6 2 3 7 号公報、特開昭 6 2 - 1 1 6 6 5 2 号公報の方法を用いた場合は難燃性が十分ではなく、用途に制限をうける点がある。

【0 0 0 7】 また、特開平 8 - 3 3 7 7 0 3 号公報、特開平 5 - 2 4 7 3 4 2 号公報の方法を用いた場合は帯電防止性が得られていない。

【0 0 0 8】 本発明は優れた永久帯電防止性および耐衝撃性に代表される機械的特性、成形加工性を兼備し、かつ塩素および臭素を含有しない難燃性樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0 0 0 9】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、ゴム強化スチレン系樹脂と特定の電気抵抗値を有する重合体からなる樹脂組成物に燐系難燃剤を特定量配合することにより、永久帯電防止性を有し、かつ難燃性、機械的特性、成形加工性が著し

く優れた熱可塑性樹脂組成物が得られることを見出し本発明に到達した。

【0010】すなわち、「(A) ゴム強化スチレン系樹脂60～99重量%と(B) 体積固有抵抗値が $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下を示す重合体1～40重量%からなる(イ) 樹脂組成物100重量部に対して、(C) 燐系難燃剤1～30重量部を配合してなることを特徴とする難燃性熱可塑性樹脂組成物。」である。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を具体的に説明する。本発明で重量とは質量を意味する。

【0012】本発明における(A) ゴム強化スチレン系樹脂としてはスチレン単量体を含有する(共)重合体がゴム質重合体にグラフトした構造をとったものと、スチレン単量体を含有する(共)重合体がゴム質重合体に非グラフトした構造をとったものを含むものであり、例えばハイインパクトポリスチレン(HIPS)、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体(ABS樹脂)、アクリロニトリル-アクリルゴム-スチレン共重合体(AAS樹脂)、アクリロニトリル-エチレンプロピレンゴム-スチレン共重合体(AES樹脂)、メチルメタクリレート-ブタジエンスチレン共重合体(MBS樹脂)などが挙げられる。

【0013】具体的には(a1) ゴム質重合体5～80重量部に(a2) 芳香族ビニル系単量体を20重量%以上含有する単量体または単量体混合物95～20重量部をグラフト重合して得られる(A1) グラフト(共)重合体5～100重量%と(a3) 芳香族ビニル系単量体を20重量%以上含有する単量体または単量体混合物を重合して得られる(A2) ビニル系(共)重合体0～95重量%とからなるものが好適である。

【0014】上記(a1) ゴム質重合体としては、ガラス転移温度が0℃以下のものが好適であり、ジエン系ゴムが好ましく用いられる。具体的にはポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、スチレン-ブタジエンのブロック共重合体、アクリル酸ブチル-ブタジエン共重合体などのジエン系ゴム、ポリアクリル酸ブチルなどのアクリル系ゴム、ポリイソプレン、エチレン-プロピレン-ジエン系三元共重合体などが挙げられる。なかでもポリブタジエンまたはブタジエン共重合体が好ましい。

【0015】ゴム質重合体のゴム粒子径は特に制限されないが、ゴム粒子の重量平均粒子径が0.15～2 μm 、特に0.20～1 μm のものが耐衝撃性に優れ好ましい。なお、ゴム粒子の平均重量粒子径は「Rubber Age Vol. 88 p. 484～490 (1960) by E. Schmidt, P. H. Biddison」記載のアルギン酸ナトリウム法(アルギン酸ナトリウムの濃度によりクリーム化するポリブタジエン粒子径が異なることを利用して、クリーム化した重量割合

とアルギン酸ナトリウム濃度の累積重量分率より累積重量分率50%の粒子径を求める)により測定する方法で求めることができる。

【0016】(a2) 芳香族ビニル系単量体としてはスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、 o -エチルスチレン、 p - t -ブチルスチレンなどが挙げられるが、特にスチレンが好ましい。

【0017】芳香族ビニル系単量体以外の単量体としては、一層の耐衝撃性向上の目的で、シアン化ビニル系単量体が、靱性、色調の向上の目的で、(メタ)アクリル酸エステル系単量体が好ましく用いられる。シアン化ビニル系単量体としてはアクリロニトリル、メタクリロニトリル、エタクリロニトリルなどが挙げられるが、特にアクリロニトリルが好ましい。(メタ)アクリル酸エステル系単量体としてはアクリル酸およびメタクリル酸のメチル、エチル、プロピル、 n -ブチル、 i -ブチルによるエステル化物などが挙げられるが、特にメタクリル酸メチルが好ましい。

【0018】また必要に応じて、他のビニル系単量体、例えばマレイミド、 N -メチルマレイミド、 N -フェニルマレイミドなどのマレイミド系単量体などを使用することもできる。

【0019】(A1) グラフト(共)重合体において用いる単量体または単量体混合物は、樹脂組成物の耐衝撃性の観点から、芳香族ビニル系単量体20重量%以上が好ましく、より好ましくは50重量%以上である。シアン化ビニル系単量体を混合する場合には、樹脂組成物の成形加工性の観点から60重量%以下が好ましく、さらに50重量%以下が好ましく用いられる。また(メタ)アクリル酸エステル系単量体を混合する場合には、靱性、耐衝撃性の観点から80重量%以下が好ましく、さらに75重量%以下が好ましく用いられる。単量体または単量体混合物における芳香族ビニル系単量体、シアン化ビニル系単量体および(メタ)アクリル酸エステル系単量体の配合量の総和が95～20重量%が好ましく、さらに好ましくは90～30重量%である。

【0020】(A1) グラフト(共)重合体を得る際のゴム質重合体と単量体混合物との割合は、樹脂組成物の耐衝撃性の観点から、全グラフト共重合体100重量部中、ゴム質重合体5重量部以上が好ましく、さらに好ましくは10重量部以上、また耐衝撃性および成形品の外観を損なわないため、80重量部以下が好ましく、さらに好ましくは70重量部以下が用いられる。また単量体または単量体混合物は95重量部以下が好ましく、さらに好ましくは90重量部以下、また20重量部以上が好ましく、さらに好ましくは30重量部以上である。

【0021】(A1) グラフト(共)重合体は公知の重合法で得ることができる。例えばゴム質重合体ラテックスの存在下に単量体および連鎖移動剤の混合物と乳化剤に溶解したラジカル発生剤の溶液を連続的に重合容器に

供給して乳化重合する方法などによって得ることができる。

【0022】(A1) グラフト(共)重合体は、ゴム質重合体に単量体または単量体混合物がグラフトした構造をとった材料の他に、グラフトしていない共重合体を含むしたものである。(A) グラフト(共)重合体のグラフト率は特に制限がないが、耐衝撃性および光沢が均衡して優れる樹脂組成物を得るために20~200重量%、特に25~100重量%が好ましい。ここで、グラフト率は次式により算出される。

【0023】グラフト率(%) = $\frac{\text{ゴム質重合体にグラフト重合したビニル系共重合体量}}{\text{グラフト共重合体のゴム含有量}} \times 100$

【0024】グラフトしていない(共)重合体の特性としては特に制限されないが、メチルエチルケトン可溶分の極限粘度 $[\eta]$ (30℃で測定)が、0.25~0.80dl/g、特に0.25~0.60dl/gの範囲が、優れた耐衝撃性の樹脂組成物が得られるため、好ましく用いられる。

【0025】(A2) ビニル系(共)重合体としては(a3)芳香族ビニル系単量体を必須とする共重合体である。芳香族ビニル系単量体としてはスチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、t-ブチルスチレン、ビニルトルエン、o-エチルスチレンなどが挙げられるが、特にスチレンが好ましい。これらは1種または2種以上を用いることができる。

【0026】芳香族ビニル系単量体以外の単量体としては、一層の耐衝撃性向上の目的で、シアン化ビニル系単量体が好ましく用いられる。靱性、色調の向上の目的で、(メタ)アクリル酸エステル系単量体が好ましく用いられる。シアン化ビニル系単量体としてはアクリロニトリル、メタクリロニトリル、エタクリロニトリルなどが挙げられるが、特にアクリロニトリルが好ましい。

(メタ)アクリル酸エステル系単量体としてはアクリル酸およびメタクリル酸のメチル、エチル、プロピル、n-ブチル、i-ブチルによるエステル化物などが挙げられるが、特にメタクリル酸メチルが好ましい。

【0027】また、必要に応じてこれらと共重合可能な他のビニル系単量体を使用することもできる。例えば、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-フェニルマレイミドなどのマレイミド系単量体を用いて、樹脂組成物の耐熱性、難燃性の改善を、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フタル酸、イタコン酸などのカルボキシル基を含有するビニル系単量体、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、エタクリル酸グリシジル、イタコン酸グリシジル、アリルグリシジールエーテル、スチレン-p-グリシジールエーテル、p-グリシジールスチレンなどのエポキシ基を含有するビニル系単量体、アクリル酸アミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸フェニルアミノエ

チル、メタクリル酸シクロヘキシルアミノエチル、N-ビニルジエチルアミン、N-アセチルビニルアミン、アリルアミン、メタアリルアミン、N-メチルアリルアミン、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、ブトキシメチルアクリルアミド、N-ブロピルメタクリルアミド、アミノ基がベンゼン環に結合したスチレンなどのアミノ基または置換アミノ基を有するビニル系単量体、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸3-ヒドロキシプロピル、アクリル酸2, 3, 4, 5, 6-ペンタヒドロキシヘキシル、メタクリル酸2, 3, 4, 5, 6-ペンタヒドロキシヘキシル、アクリル酸2, 3, 4, 5-テトラヒドロキシペンチル、メタクリル酸2, 3, 4, 5-テトラヒドロキシペンチル、3-ヒドロキシ-1-プロペン、4-ヒドロキシ-1-ブテン、シス-4-ヒドロキシ-2-ブテン、トランス-4-ヒドロキシ-2-ブテン、3-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロペン、1, 4-ジヒドロキシ-2-ブテンなどのヒドロキシル基を有するビニル系単量体、2-プロペニル-2-オキサゾリン、エテニル-2-オキサゾリン、2-(1-ブテニル)-2-オキサゾリンなどのオキサゾリン基を有するビニル系単量体などの官能基を含有ビニル系単量体を用いて、樹脂組成物の機械的性質、難燃性、帯電防止性の改善をさせることもできる。

【0028】(A2) ビニル系(共)重合体の構成成分である(a3)芳香族ビニル系単量体の割合は樹脂組成物の耐衝撃性の観点から、全単量体に対し20重量%以上、好ましくは50重量%以上のものである。シアン化ビニル系単量体を混合する場合には、耐衝撃性、流動性の観点から60重量%以下が好ましく、さらに好ましくは50重量%以下である。また(メタ)アクリル酸エステル系単量体を混合する場合には、靱性、耐衝撃性の観点から80重量%以下が好ましく、さらに75重量%以下が好ましく用いられる。また、これらと共重合可能な他のビニル系単量体を混合する場合には、60重量%以下が好ましく、さらに50重量%以下が好ましい。

【0029】(A2) ビニル系(共)重合体の特性に制限はないが、極限粘度 $[\eta]$ (メチルエチルケトン溶媒、30℃測定)が、0.40~0.80dl/g、特に0.45~0.60dl/gの範囲のものが、またN, N-ジメチルホルムアミド溶媒、30℃測定した場合には0.35~0.85dl/g、特に0.45~0.70dl/gの範囲のものが、優れた耐衝撃性、成形加工性の樹脂組成物が得られ、好ましい。

【0030】(A2) ビニル系(共)重合体の製造法は特に制限がなく、塊状重合法、懸濁重合法、乳化重合法、塊状-懸濁重合法、溶液-塊状重合法など通常の方法を用いることができる。

【0031】本発明における(B)体積固有抵抗値が1

10

20

30

40

50

$0^{13} \Omega \text{cm}$ 以下を示す重合体（以下、帯電防止性重合体と略称する）としてはポリ（アルキレンオキシド）グリコール残基、四級アンモニウム塩残基、スルホン酸塩残基、アイオノマー残基などを含有する重合体で、例えば

（1）ポリ（アルキレンオキシド）グリコール、（2）ポリ（アルキレンオキシド）グリコール残基を含有するポリエーテルアミド、ポリエーテルエステル、およびポリエーテルエステルアミド、（3）ポリ（アルキレンオキシド）グリコール残基を含有するビニル系重合体、

（4）四級アンモニウム塩残基を含有するビニル系重合体、（5）アルカリ金属アイオノマー残基を含有する重合体、（6）スルホン酸のアルカリ金属塩残基を含有するビニル系重合体などが挙げられる。

【0032】具体的には（1）ポリ（アルキレンオキシド）グリコールとしては、数平均分子量1,000～5,000,000のポリ（アルキレンオキシド）グリコールであるポリエチレングリコール、ポリプロピレノキシドグリコール、ポリ（テトラメチレンオキシド）グリコール、ポリ（ヘキサメチレンオキシド）グリコール、エチレンオキシドとプロピレンオキシドのブロックまたはランダム共重合体およびエチレンオキシドとテトラヒドロフランのブロックまたはランダム共重合体などが挙げられる。

【0033】（2）ポリ（アルキレンオキシド）グリコール残基を含有するポリエーテルアミド、ポリエーテルエステル、およびポリエーテルエステルアミドとしては、（a1）ポリアミド形成成分または（a2）ポリエステル形成成分と（b）ポリ（アルキレンオキシド）グリコールとの反応から得られるブロックまたはグラフト共重合体である。

【0034】（a1）ポリアミド形成成分としては炭素原子数6以上のアミノカルボン酸またはラクタムもしくは炭素原子数6以上のジアミンとジカルボン酸の塩としては、 ω -アミノカプロン酸、 ω -アミノエナント酸、 ω -アミノカプリル酸、 ω -アミノペルゴン酸、 ω -アミノカプリン酸及び11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸などのアミノカルボン酸あるいはカプロラクタム、エナントラクタム、カプリルラクタム及びラウロラクタムなどのラクタム及びヘキサメチレンジアミン-アジピン酸塩、ヘキサメチレンジアミン-セバシン酸塩及びヘキサメチレンジアミン-イソフタル酸塩などのジアミン-ジカルボン酸の塩が挙げられ、特にカプロラクタム、12-アミノドデカン酸、及びヘキサメチレンジアミン-アジピン酸塩が好ましく用いられる。

【0035】また（a2）ポリエステル形成成分としては、ジカルボン酸としてテレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸、ナフタレン-2,7-ジカルボン酸、ジフェニル-4,4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸及び3-スルホイソフタル酸ナトリウムのごとき芳香族ジカル

ボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,3-ジカルボキシメチルシクロヘキシル、1,4-ジカルボキシメチルシクロヘキシル及びジシクロヘキシル-4,4'-ジカルボン酸のごとき脂環族ジカルボン酸及びコハク酸、シュウ酸、アジピン酸、セバシン酸及びデカンジカルボン酸のごとき脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールとしてエチレングリコール、1,2-または1,3-プロピレングリコール、1,2-、1,3-、2,3-、または1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオールなどが挙げられ、特にジカルボン酸としてはテレフタル酸、イソフタル酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、セバシン酸、及びデカンジカルボン酸と脂肪族ジオールとしてエチレングリコール、1,2-または1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオールが重合性、色調および物性の点から好ましく用いられる。

【0036】（b）ポリ（アルキレンオキシド）グリコールとしてはポリ（エチレンオキシド）グリコール、ポリ（1,2-プロピレノキシド）グリコール、ポリ（1,3-プロピレノキシド）グリコール、ポリ（テトラメチレンオキシド）グリコール、ポリ（ヘキサメチレンオキシド）グリコール、エチレンオキシドとプロピレンオキシドのブロックまたはランダム共重合体およびエチレンオキシドとテトラヒドロフランのブロックまたはランダム共重合体などが挙げられる。これらの中でも、制電性が優れる点で、特にポリ（エチレンオキシド）グリコールが好ましく用いられる。

【0037】また、ポリ（アルキレンオキシド）グリコールはハイドロキノン、ビスフェノールA、およびナフタレンなどの両末端に付加したものも含まれる。

【0038】（b）ポリ（アルキレンオキシド）グリコールの数平均分子量は200～6000の範囲が重合性、帯電防止性の面で好ましく用いられる。

【0039】（a1）ポリアミド形成成分または（a2）ポリエステル形成成分と（b）ポリ（アルキレンオキシド）グリコールとの反応は（b）ポリ（アルキレンオキシド）グリコールの末端基に応じてエステル反応またはアミド反応が考えられる。

【0040】上記の反応に応じてジカルボン酸やジアミンのなどの第3成分を用いることができる。

【0041】この場合、ジカルボン酸成分としてはテレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸、ナフタレン-2,7-ジカルボン酸、ジフェニル-4,4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸及び3-スルホイソフタル酸ナトリウムに代表される芳香族ジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸及びジシクロヘキシル-4,4'-ジカルボン

10

20

30

40

50

酸に代表される脂環族ジカルボン酸及びコハク酸、シュウ酸、アジピン酸、セバシン酸及びデカンジカルボン酸に代表される脂肪族ジカルボン酸などが挙げられ、特にテレフタル酸、イソフタル酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、セバシン酸、アジピン酸及びデカンジカルボン酸が重合性、色調及び樹脂組成物の物性面から好ましく用いられる

また、必要に応じてトリメリット酸無水物などのトリカルボン酸無水物を使用することもできる。

【0042】ジアミン成分としては芳香族、脂環族、脂肪族ジアミンが挙げられる。その中で脂肪族ジアミンのヘキサメチレンジアミンが経済的な理由で好ましく用いられる。

【0043】(2) ポリ(アルキレンオキシド)グリコール残基の含有量はポリエーテルアミド、ポリエーテルエステル、およびポリエーテルエステルアミドの構成単位で30~90重量%が好ましく、より好ましくは40~80重量%である。

【0044】また、(2) ポリエーテルアミド、ポリエーテルエステル、およびポリエーテルエステルアミドの重合度に関しては特に制限されないが、0.5%濃度のオルトクロロフェノール溶液中、25℃で測定した相対粘度(η_r)が1.1~4.0、より好ましくは1.5~2.5の範囲のものが得られる最終樹脂組成物の機械的特性、成形加工性が優れて好ましい。

【0045】(3) ポリ(アルキレンオキシド)グリコール残基を含有するビニル系重合体としてはポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレートなどとエチレン、ポロピレン、1-ブテンなどのオレフィン、スチレン、ヒニルトルエン、 α -メチルスチレンなどの芳香族ビニル系単量体、マレイミド、N-フェニルマレイミドなどのマレイミド系単量体、アクリロニトリルなどのシアン化ビニル系単量体から選ばれた少なくとも一種のビニル系単量体との共重合体、前述の(a1)ゴム質重合体にポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレートから選ばれた少なくとも一種の単量体を含む単量体を重合してなるグラフト共重合体などが挙げられる。

【0046】ポリ(アルキレンオキシド)グリコール基を含有する単量体の割合はポリ(アルキレンオキシド)グリコール残基を含有するビニル系重合体単位で5~40重量%の範囲が好ましい。

【0047】(4) 四級アンモニウム塩残基を含有するビニル系重合体としては、四級アンモニウム塩基を含有する単量体とエチレン、ポロピレン、1-ブテンなどのオレフィン系単量体、スチレン、ヒニルトルエン、 α -メチルスチレンなどの芳香族ビニル系単量体、メチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸エステル系単量体、マレイミ

ド、N-フェニルマレイミドなどのマレイミド系単量体、アクリロニトリルなどのシアン化ビニル系単量体から選ばれた少なくとも一種の単量体との共重合体などが挙げられる。例えば、第一工業製薬(株)製の“レオレックス”SA-70、およびAS-170が市販されている。

【0048】四級アンモニウム塩基を含有する単量体の割合は四級アンモニウム塩残基を含有するビニル系重合体単位で10~80重量%の範囲が好ましい。

【0049】(5) アルカリ金属アイオノマー残基を含有する重合体としてはエチレン、ポロピレン、1-ブテンなどのオレフィン系単量体と(メタ)アクリル酸との共重合体をリチウム、ナトリウム、およびカリウムから選ばれた少なくとも一種の金属でアイオノマー化した樹脂が挙げられる。

【0050】金属イオン濃度が1.5モル/kg以上であるアイオノマー残基を含有する重合体が好ましい。

【0051】(6) スルホン酸のアルカリ金属塩残基を含有するビニル系重合体としてはスルホン酸のアルカリ金属塩基を有する単量体、例えばスチレンスルホン酸カリウム、スチレンスルホン酸ナトリウム、スチレンスルホン酸リチウムとエチレン、ポロピレン、1-ブテンなどのオレフィン系単量体、スチレン、ヒニルトルエン、 α -メチルスチレンなどの芳香族ビニル系単量体、メチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸エステル系単量体、マレイミド、N-フェニルマレイミドなどのマレイミド系単量体、アクリロニトリルなどのシアン化ビニル系単量体から選ばれた少なくとも一種のビニル系単量体との共重合体などが挙げられる

スルホン酸のアルカリ金属塩基を有する単量体の割合はスルホン酸のアルカリ金属塩残基を含有するビニル系重合体単位で10~80重量%の範囲が好ましい。

【0052】(B) 帯電防止性重合体の体積固有抵抗値は $10^{13} \Omega \text{cm}$ 以下、好ましくは $10^{12} \Omega \text{cm}$ 以下であり、また下限は制限されないが $10^5 \Omega \text{cm}$ 以上、特に $10^6 \Omega \text{cm}$ 以上が経済的で好ましい。(B) 帯電防止重合体の体積固有抵抗値が $10^{13} \Omega \text{cm}$ を越える場合には得られる最終樹脂組成物の帯電防止性が不足し本発明の目的を達成できない。

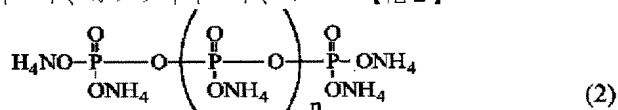
【0053】(B) 帯電防止重合体の体積固有抵抗値は、ASTM D257に従って測定する。樹脂組成物から測定する場合には、樹脂組成物から分離した帯電防止重合体を圧縮成形、射出成形などによって得られた成形品を測定する。また、簡便な方法としては、ASTM D257に従って帯電防止重合体中のポリ(アルキレンオキシド)グリコール残基、四級アンモニウム塩残基、スルホン酸塩残基、アイオノマー残基などの導電体ユニット含量と体積固有抵抗値の標線を作成し、次いで、任意の帯電防止重合体中の導電体ユニット含量を分

析することによって該重合体の体積固有抵抗値を得ることが可能である。

【0054】本発明における（イ）樹脂組成物は（A）ゴム強化スチレン系樹脂60～99重量%、好ましくは70～95重量%、（B）帯電防止性重合体1～40重量%、好ましくは5～30重量%となるように配合する。

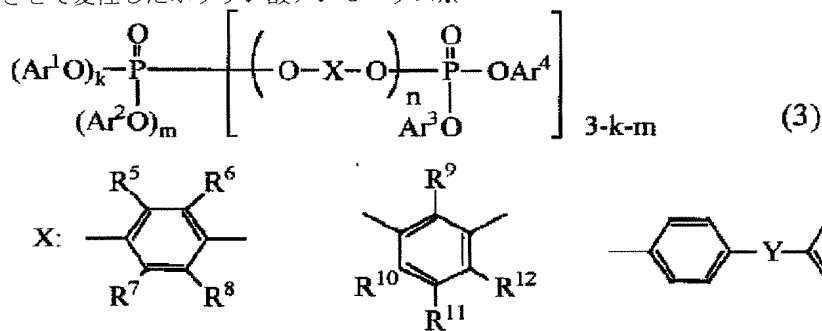
【0055】（A）ゴム強化スチレン系樹脂が60重量%未満では樹脂組成物が柔軟になり剛性が劣り、99重量%を越える場合には帯電防止性が不足する。

【0056】本発明における（C）燐系難燃剤とは、燐を含有する有機または無機化合物であれば特に制限はなく、例えば赤燐、ポリリン酸アンモニウム、ポリホスファゼン、ホスフェート、ホスホネート、ホスフィネート、*



【0058】一般式（2）中、nはポリリン酸アンモニウムの重合度を表し、その値は通常1～100、好ましくは3～50、特に好ましくは5～30である。

【0059】また、本発明は上記のポリリン酸アンモニウムを一般式（1）で表される化合物などでコーティング、または反応させて変性したポリリン酸アンモニウム※



（ただし上記式 $R^5 \sim R^{12}$ は、同一または相異なる水素原子または炭素数1～5のアルキル基を表す。また Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 は同一または相異なるフェニル基あるいはハロゲンを含有しない有機残基で置換されたフェニル基を表す。また、Yは直接結合、O、S、 SO_2 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、 CH_2 、 CHPh を表し、Phはフェニル基を表す。またnは0以上の整数である。またk、mはそれぞれ0以上2以下の整数であり、かつ $k+m$ は0以上2以下の整数である。）

【0061】まず前記式（3）で表される難燃剤の構造について説明する。前記式（3）の式中nは0以上の整数である。またk、mは、それぞれ0以上2以下の整数であり、かつ $k+m$ は、0以上2以下の整数であるが、好ましくはk、mはそれぞれ0以上1以下の整数、特に

* ホスフィンオキシドなどが挙げられる。中でも赤燐、ポリリン酸アンモニウム、ホスフェート、ポリホスファゼンが好ましく用いることができる。例えば、赤燐では燐化学工業（株）製“ノーバレット”120、280Aなどが、ポリリン酸アンモニウムでは、下記一般式（2）で表される化合物であり、分岐したものや、末端の一部が他の基によって置換されたものも使用できる。さらに望ましくはリン含有量が25～32重量%程度の化合物であり、例えば、ヘキストジャパン（株）製“EXOLIT 422”あるいはチッソ（株）製“テラージュC60”などとして市販されているものなどを用いることができる。

【0057】

【化2】

20※も含むことができる。ホスフェートでは下記一般式（3）で表される芳香族ホスフェートが好ましく用いることができる。

【0060】

【化3】

好ましくはk、mはそれぞれ1である。

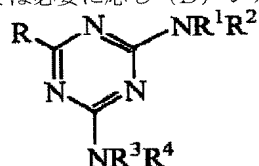
【0062】また前記式（3）の式中、 $R^5 \sim R^{12}$ は同一または相異なる水素または炭素数1～5のアルキル基を表す。ここで炭素数1～5のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-イソプロピル、ネオペンチル、tert-ペンチル基、2-イソプロピル、ネオペンチル、tert-ペンチル基、3-イソプロピル、ネオペンチル、tert-ペンチル基、ネオイソプロピル、ネオペンチル、tert-ペンチル基などが挙げられるが、水素、メチル基、エチル基が好ましく、とりわけ水素が好ましい。

【0063】また Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 は同一ま

たは相異なるフェニル基あるいはハロゲンを含む有機残基で置換されたフェニル基を表す。具体例としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、ナフチル基、インデニル基、アントリル基などが挙げられるが、フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、ナフチル基が好ましく、特にフェニル基、トリル基、キシリル基が好ましい。

【0064】またYは直接結合、O、S、SO₂、C(CH₃)₂、CH₂、CHPhを表し、Phはフェニル基を表す。

【0065】本発明においては必要に応じ(D)シアヌ*



【0067】上記一般式(1)においてR¹、R²、R³、R⁴は同一または相異なる水素、アリール基、アルキル基、アラルキル基、シクロアルキル基、または-C(ONH₂)である。

【0068】ここでアリール基としては炭素数6~15のもの、アルキル基としては炭素数1~10のもの、アラルキル基としては炭素数7~16のもの、シクロアルキル基としては炭素数4~15のものが好ましい。

【0069】また、Rは上式中の-NR¹R²または-NR³R⁴と同一の基、またはこれらと独立に水素、アリール基、アルキル基、アラルキル基、シクロアルキル基、-NH₂、または-CONH₂から選ばれた基である。

【0070】ここでアリール基としては炭素数6~15のもの、アルキル基としては炭素数1~10のもの、アラルキル基としては炭素数7~16のもの、シクロアルキル基としては炭素数4~15のものが好ましい。

【0071】R¹、R²、R³、R⁴の具体的な例としては水素、フェニル基、p-トルイル基、α-ナフチル基、β-ナフチル基、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ヒドロキシメチル基、メトキシメチル基、ベンジル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、2-メチルー1-ペンチル基、4-メチルー1-シクロヘキシル基、アミド基などが挙げられるが、中でも水素、フェニル基、メチル基、ヒドロキシメチル基、メトキシメチル基、ベンジル基、アミド基が好ましい。

【0072】また、Rの具体的な例としてはアミノ基、アミド基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、モノ(ヒドロキシメチル)アミノ基、ジ(ヒドロキシメチル)アミノ基、モノ(メトキシメチル)アミノ基、ジ(メトキシメチル)ア

*ール酸またはイソシアヌール酸の塩を用いることができる。(D)シアヌール酸またはイソシアヌール酸の塩とは、シアヌール酸またはイソシアヌール酸と下記一般式(1)で表される化合物との付可物であり、通常は1対1(モル比)、場合により1対2(モル比)の組成を有する付加物であり、下記一般式(1)で表される化合物のうち、シアヌール酸またはイソシアヌール酸の塩を形成していないものも含むことができる。

【0066】

【化4】

(1)

ミノ基、フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基、水素、フェニル基、p-トルイル基、α-ナフチル基、β-ナフチル基、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ベンジル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、2-メチルー1-ペンチル基、4-メチルー1-シクロヘキシル基などが挙げられるが、中でも水素、アミノ基、アミド基、メチル基、モノ(ヒドロキシメチル)アミノ基、ジ(ヒドロキシメチル)アミノ基、モノ(メトキシメチル)アミノ基、ジ(メトキシメチル)アミノ基、フェニル基、ベンジル基が好ましい。

【0073】上記一般式(1)で表される化合物とシアヌール酸またはイソシアヌール酸との塩のうち、特にメラミン、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン、2-アミド-4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン、モノ(ヒドロキシメチル)メラミン、ジ(ヒドロキシメチル)メラミン、トリモノ(ヒドロキシメチル)メラミンの塩好ましく、とりわけメラミン、ベンゾグアナミン、アセトグアナミンの塩が好ましい。

【0074】上記一般式(1)で表される化合物とシアヌール酸またはイソシアヌール酸との塩は、一般式

(1)で表される化合物とシアヌール酸またはイソシアヌール酸の混合物を水スラリーとし、良く混合して両者の塩を微粒子状に形成させた後、このスラリーを濾過、乾燥して得られる粉末であり、単なる混合物とは異なる。この塩は完全に純粋である必要はなく、多少未反応の(1)式で表される化合物ないしシアヌール酸、イソシアヌール酸が残存していても良い。また、この塩の形態としては特に制限がないが、できる限り微細な粉末として得られたものを用いるのが、本発明の組成物から得られる成形品の機械的強度や表面外観の点で好ましい。特に樹脂組成物(イ)に配合する前の平均粒径が100

μm 以下が好ましい。また、上記塩の分散性が悪い場合には、トリス（ β -ヒドロキシエチル）イソシアヌレートなどの分散剤を用いても良い。

【0075】また本発明においては、必要に応じてテトラフルオロエチレン構造を有するフッ素系樹脂（E）、さらにフッ素含量65～76重量%のもの、例えばテトラフルオロエチレン重合体、テトラフルオロエチレンヘキサフルオロプロピレン共重合体、およびテトラフルオロエチレンとフッ素を含まないエチレン性不飽和モノマーとの共重合体などを用いることもできる。（E）フッ素系樹脂の形状は粉末、ディスパーションのいずれでもよい。

【0076】更に、本発明においては、必要に応じてフェノール性水酸基を複数有するフェノール系樹脂

（F）、例えばノボラック型、レゾール型および熱反応型の樹脂、あるいはこれらを変性した樹脂などを用いることができる。

【0077】（F）フェノール系樹脂の分子量は特に限定されないが、好ましくは数平均で300～2,000であり、特に500～1,500の範囲のものが機械的物性、成形加工性、経済性に優れ好ましい。なおフェノール系樹脂はテトラヒドロフラン溶液、フェノール樹脂標準サンプルをしようすることによりゲルパーミエシオンクロマトグラフィ法で測定できる。

【0078】本発明においては、樹脂組成物（イ）100重量部に対し、燐系難燃剤（C）1～30重量部、好ましくは5～30重量部、さらに好ましくは5～25重量部を配合することが必要である。

【0079】（D）燐系難燃剤の配合量が1重量部未満では樹脂組成物の難燃性が不足し、30重量部を超える場合には、樹脂組成物耐衝撃性、靱性が悪くなる。

【0080】本発明の難燃性樹脂組成物は通常公知の方法で製造される。例えば、（A）ゴム強化スチレン系樹脂、（B）帯電防止性重合体、（C）燐系難燃剤、必要に応じ（D）シアヌール酸またはイソシアヌール酸の塩、（E）フッ素系樹脂およびその他の必要な添加剤などを予備混合して、またはせずに押出機などに供給して、150℃～300℃の温度範囲において十分熔融混練することにより調製される。この場合例えば“ダルメージ”“フルフライト”タイプなどのスクリュウを備えた単軸押出機、二軸、三軸押出機、ロール、およびニーダなどの混練機で熔融混練することによって製品化される。

【0081】本発明の（イ）樹脂組成物は本発明の樹脂組成物と相容性のある他の熱可塑性重合体、例えばポリアミド、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリグルタリミドなどを混合して、成形用樹脂としての性能を改良することができる。

【0082】さらに本発明の（イ）樹脂組成物は必要に応じて、スルホン酸の金属塩やアニオン系、カチオン系、非イオン系の界面活性剤などの帯電防止剤、ヒンダードフェノール系、リン系、イオウ系酸化防止剤などの抗酸化剤や熱安定剤、紫外線吸収剤（例えばレゾルシノール、サリシレート、ベンゾトリアゾール、ベンゾフェノンなど）、滑剤および離型剤（モンタン酸およびその塩、そのエステル、そのハーフエステル、ステアリルアルコール、ステアラマイド、エチレンビスステアリルアミドおよびエチレンワックスなど）、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維などの充填材などを配合することができる。

【0083】本発明の熱可塑性樹脂組成物は熔融成形されて、樹脂成形品となり用いられる。この樹脂成形品は、成形品厚0.5～3mmとりわけ2mm以下において消炎性に優れ、UL94規格でV-2以上の難燃性を示し、かつ帯電防止性が優れることの特徴から、成形品厚が3mm以下を有するプリンター、パソコン、ディスプレイ、CRTディスプレイ、ファックス、コピー、ワープロ、ノートパソコンをはじめDVDドライブ、PDドライブ、フロッピーデスクドライブのハウジングおよびその部材、DVDドライブ、PDドライブ、CD-ROMドライブ、フロッピーデスクドライブなどの記憶装置のハウジングおよびその部材に有用である。

【0084】

【実施例】本発明をさらに具体的に説明するために、以下、実施例および比較例を挙げて説明する。なお、実施例中の部数および%はそれぞれ重量部および重量%を示し、単位「」はインチ（1インチ=2.54cm）を意味する。

【0085】参考例1 （A）ゴム強化スチレン系樹脂の調製

以下にゴム強化スチレン系樹脂の調製方法を示す。なおグラフト率は次の方法で求めたものである。グラフト共重合体の所定量（m）にアセトンを加え4時間還流した。この溶液を8000rpm（ $480 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ ）（加速度10,000G（約 $100 \times 10^3 \text{ m/s}^2$ ））30分遠心分離後、不溶分を濾過した。この不溶分を70℃で5時間減圧乾燥し、重量（n）を測定した。

【0086】グラフト率= $\frac{(n) - (m) \times L}{(m) \times L} \times 100$

ここでLはグラフト共重合体のゴム含有率を意味する。

【0087】（A1）グラフト共重合体の調製

ポリブタジエンラテックス（平均ゴム粒子径0.3 μm 、ゲル含率82%）60部（固形分換算）をステンレス製反応容器に仕込み、さらに攪拌しながらイオン交換水に溶解したブドウ糖、ピロリン酸ナトリウム、硫酸第一鉄を仕込み、反応容器内の温度を65℃まで昇温した。スチレン29部、アクリロニトリル11部、t-ブチルメルカプタン0.2部からなる混合液、そしてク

メンハイドロパーオキシド0.35部のオレイン酸カリウム1.5部を含む水溶液を別々にそれぞれ3時間、4時間にわたって連続滴下して重合を完結させた。重合率は99%の範囲であった。

【0088】得られたグラフト共重合体は硫酸で凝固し、苛性ソーダで中和、洗浄、濾過、乾燥してパウダー状のグラフト共重合体を調製した。得られたグラフト共重合体はグラフト率が36%であった。このグラフト共重合体は、スチレン構造単位73%およびアクリロニトリル27%からなる非グラフト性の共重合体を18%含有するものであった。またメチルエチルケトン可溶分の極限粘度が0.27dl/gであった。

【0089】参考例2 (A2) ビニル系共重合体の調製

スチレン72%、アクリロニトリル28%からなる単体混合物を懸濁重合してビニル系共重合体を調製した。得られたビニル系共重合体はメチルエチルケトン溶媒での極限粘度が0.51であった。

【0090】参考例3 (B) 帯電防止性重合体の調製
カプロラクタム40部、数平均分子量2000のポリエチレングリコール56.3部、及びテレフタル酸4.8部を酸化防止剤(イルガノックス1098)0.2重量部及び三酸化アンチモン0.1重量部と共にヘリカルリボン攪拌翼を備えた反応容器に仕込み、窒素置換して260℃で少量窒素を流しながら50分間加熱攪拌して透明な均質溶液とした後、260℃、0.5mmHg以下の条件で3時間重合し透明なポリマーを得た。ポリマーを冷却ベルト上にガット状に吐出し、ペレタイズすることによって、ペレット状のポリエーテルエステルアミドを調製した。

【0091】得られたポリエーテルエステルアミドは0.5%濃度のオルトクロロフェノール溶液中、25℃で測定した相対粘度(η_r)が2.0で、体積固有抵抗値が $9 \times 10^8 \Omega \text{cm}$ である。

【0092】参考例4 (C) 燐系難燃剤
C-1: 燐化学工業(株)製の赤燐“ノーバレット120”を使用した。

C-2: チッソ(株)製のポリリン酸アンモニウム“テラージュC60”を使用した。

C-3: 大八化学(株)製の芳香族ホスフェート“PX-200”を使用した。

【0093】参考例5 (D) シアヌール酸の塩
日産化学(株)製のメラミン-シアヌール酸塩“MC-440”を使用した。

【0094】参考例6 (E) (F) 他の添加剤
E: ダイキン(株)製のポリテトラフルオロエチレン“ポリフロンF-201”を使用した。

【0095】F: 住友デュレズ(株)製のフェノールノブラック樹脂“PR-53195”を使用した。

【0096】実施例1~7、比較例1~4

10 参考例で調製した(A) ゴム強化スチレン系樹脂、(B) 帯電防止性重合体、(C) 燐系難燃剤、(D) シアヌール酸塩などを表1に示した配合比で混合し、ペント付き30mmφ2軸押出機で熔融混練、押出しを行うことによって、ペレット状のポリマを製造した。次いで射出成形機により、試験片を成形し、次の条件で物性を測定した。

【0097】(1) 1/2”アイゾット衝撃強さ: ASTM D256-56A

(2) 曲げ弾性率: ASTM D790

20 (3) MFR: ASTM D1238 (220℃、98N)、数値が高いものほど成形加工性が良好になる。

【0098】(4) 表面固有抵抗値: 2mm t × 40mm φの円板を用いて、下記の条件で測定した。測定には東亜電波工業(株)製の超絶縁抵抗計SM-10型を用いた。

【0099】成形直後、洗剤“ママローヤル”(ライオン(株)製)水溶液で洗浄し、続いて蒸留水で十分洗浄してから表面の水分を取り除いた後、室温23℃、湿度50%RH雰囲気下で測定した。

30 【0100】成形後、23℃、50%RH中に100日間放置した後、洗剤“ママローヤル”(ライオン(株)製)水溶液で洗浄し、続いて蒸留水で十分洗浄してから表面の水分を取り除いた後、室温23℃、湿度50%RH雰囲気下で測定した。

【0101】(5) 難燃性: UL94規格に定められている評価基準に従い垂直型難燃試験を1/16”×1/2”×5”の燃焼試験片で行った。難燃性レベルはV-0>V-1>V-2>HBの順に低下する。

【0102】測定結果を表2に示した。

【0103】

【表1】

表1

	樹脂組成物						
	ゴム強化スチレン系樹脂 (A) A1/A2 (%)	帯電防止性重合体 (B) (%)	燐系難燃剤 (C)		シアヌール酸塩 (D) 部数	他の添加剤 (E)(F)	
			名称	部数		名称	部数
実施例1	20/65	15	C-1	12	—	—	—
実施例2	20/65	15	C-1	8	3	E	0.2
実施例3	20/65	15	C-2	25	12	E	0.5
実施例4	20/65	15	C-2	25	12	E/F	0.5/5
実施例5	20/65	15	C-3	15	5	—	—
実施例6	20/72	8	C-2	25	12	E/F	0.5/5
実施例7	20/55	25	C-2	25	12	E/F	0.5/5
比較例1	20/80	—	C-1	12	—	—	—
比較例2	20/30	50	C-1	12	—	—	—
比較例3	20/65	15	—	—	—	—	—
比較例4	20/65	15	C-1	40	—	—	—

【0104】

* * 【表2】

表2

	物 性						
	1/2"74V" 衝撃強さ (J/m)	曲げ弾性率 (MPa)	MFR (g/10分)	表面固有抵抗値		難燃性	
				成形直後 (Ω)	100時間放置後 (Ω)	燃焼時間 (秒)	判定
実施例1	150	2300	24	7×10^{10}	6×10^{10}	56	V-1
実施例2	150	2330	24	8×10^{10}	7×10^{10}	36	V-0
実施例3	100	2410	20	4×10^{11}	1×10^{11}	45	V-0
実施例4	80	2400	22	4×10^{11}	1×10^{11}	39	V-0
実施例5	180	2540	31	3×10^{11}	1×10^{11}	94	V-2
実施例6	80	2460	18	4×10^{12}	1×10^{12}	39	V-0
実施例7	100	2020	28	1×10^{10}	8×10^9	85	V-2
比較例1	110	2700	16	$> 10^{16}$	$> 10^{16}$	107	V-2
比較例2	210	1410	46	5×10^9	2×10^9	> 250	HB
比較例3	200	2200	29	1×10^{10}	9×10^9	> 250	HB
比較例4	10	2750	3	4×10^{11}	3×10^{11}	> 250	HB

【0105】表2の結果から、次のことが明らかである。本発明の樹脂組成物（実施例1～7）は燐系難燃剤、あるいは燐系難燃剤と難燃助剤を併用すると、いずれも難燃性が著しく向上し、かつ衝撃強さ、曲げ弾性率に代表される機械的特性と流動性のバランスがすぐれ、さらに低い表面固有抵抗値を有している。しかも成形品の表面洗浄や経時変化によっても表面固有抵抗値が変化せず、優れた永久帯電防止性を発揮する。

【0106】すなわち、本発明の樹脂組成物は優れた難燃性、機械的特性、流動性と永久帯電防止性を兼備している。

40 【0107】一方、帯電防止性重合体（B）の配合量が1重量%未満の場合（比較例1）は帯電防止性が劣り、帯電防止性重合体（B）の配合量が40重量%を越える場合（比較例2）は難燃性、曲げ弾性率が劣る。

【0108】燐系難燃剤（C）の配合量が1重量部未満の場合（比較例3）は難燃性が劣り、難燃剤（C）の配合量が30重量部を越える場合（比較例4）は耐衝撃性、難燃性が劣る。

【0109】

50 【発明の効果】本発明の樹脂組成物は、熱可塑性樹脂の機械的特性を損なうことなく、優れた難燃性、永久帯電

防止性を発揮する。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	F I
/(C 0 8 L 51/04		
77:00		
27:12		
61:06)		
(C 0 8 L 51/04		
67:00		
27:12		
61:06)		
(C 0 8 L 51/04		
77:12		
27:12		
61:06)		
(C 0 8 L 51/04		
23:26		
27:12		
61:06)		

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-181213

(43)Date of publication of application : 06.07.1999

(51)Int.Cl.

C08L 51/04
C08K 3/02
C08K 3/32
C08K 5/3477
C08K 5/521
// (C08L 51/04
C08L 77:00
C08L 27:12
C08L 61:06)
(C08L 51/04
C08L 67:00
C08L 27:12
C08L 61:06)
(C08L 51/04
C08L 77:12
C08L 27:12
C08L 61:06)
(C08L 51/04
C08L 23:26
C08L 27:12
C08L 61:06)

(21)Application number : 09-349261

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 18.12.1997

(72)Inventor : FUKUMOTO TADAO
TAMURA SHINICHI

(54) THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition having permanent antistaticity and excellent flame retardancy, mechanical properties and molding processability by compounding a specific amount of a phosphorus-based flame retardant in a resin composition comprising a rubber-reinforced styrene-based resin and a polymer having a specific electrical resistance.

SOLUTION: This composition is obtained by compounding (A) 100 pts.wt. of a resin composition composed of (1) 60-99 wt.% of a rubber-reinforced styrene-based resin (e.g. high impact polystyrene) and (2) 1-40 wt.% of a polymer with a volume resistivity of $\leq 10^{-13}$ Ω cm [e.g. poly(ethylene oxide) glycol] with (B) 1-30 pts.wt. of a phosphorus-based flame retardant (e.g. red phosphorus). This composition may be further compounded, as necessary, with (C)

a cyanuric or isocyanuric salt, (D) a fluoro-resin, and/or (E) a phenolic resin.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.03.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 20.12.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]